

**POLYIMIDE FILM**

**Patent number:** JP6172529  
**Publication date:** 1994-06-21  
**Inventor:** MUKAI SEIICHI  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM IND  
**Classification:**  
**- International:** C08G73/10; B29C41/12; C08J5/18; B29K79/00  
**- european:**  
**Application number:** JP19920330466 19921210  
**Priority number(s):** JP19920330466 19921210

**Abstract of JP6172529**

**PURPOSE:**To obtain the title film improved in strength and modulus of elasticity by casting a specified polyamic acid solution into a film, followed by heat treatment. **CONSTITUTION:**An aromatic diamine component consisting of 0-80wt.% p- phenylenediamine and 100-20wt.% aromatic diamine of the formula wherein X and Y are each H, CH<sub>3</sub>, Cl or Br, but not simultaneously H's is reacted with an aromatic tetracarboxylic acid component consisting of 50-100wt.% pyromellitic anhydride and 50-0wt.% 3,4,3',4'-diphenyltetracarboxylic acid anhydride in a polar solvent to give a polyamic acid solution having a dilute solution viscosity (0.2g/dl solution in N-methyl-2-pyrrolidone at 30 deg.C) of 1 to 7. This solution is cast into a film, which is then heat treated to form an imide.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-172529

(43) 公開日 平成6年(1994)6月21日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	NTF	9285-4 J		
B 2 9 C 41/12		7310-4 F		
C 0 8 J 5/18	CFG	9267-4 F		
// B 2 9 K 79:00				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-330466

(22) 出願日 平成4年(1992)12月10日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 向井 誠一

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

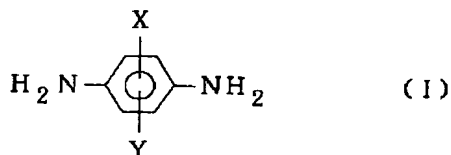
(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルム状物

(57) 【要約】

【構成】 芳香族ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン (a) 及び下記一般式 (I) で表わされる芳香族ジアミン (b) と、芳香族テトラカルボン酸成分として無水ピロメリット酸 (c) 及び3, 4, 3', 4'-ジフェニルテトラカルボン酸無水物 (d) とを、(a) \*

\* / (b) = 0 / 100 ~ 80 / 20 (重量比) 及び  
(c) / (d) = 50 / 50 ~ 100 / 0 (重量比) の  
組成にて反応させて得られるポリアミド酸溶液を、流  
延、製膜した後、熱処理してなるポリイミドフィルム状  
物。

【化1】



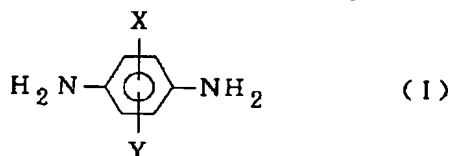
( X及びYは、各々H, CH<sub>3</sub>, Cl及びBrのうちから  
選ばれるものであり、かつ同時にHとなることはない。 )

【効果】 p-フェニレンジアミンと無水ピロメリット  
酸とからなるポリイミド骨格を維持しつつ、高強度及び

高弾性率で、しかも高い靱性を有するポリイミドフィル  
ム状物が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン(a)及び下記一般式(I)で表わされる芳香族ジアミン(b)と、芳香族テトラカルボン酸成分として無水ピロメリット酸(c)及び3,4,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸無水物(d)とを、\*



( X及びYは、各々H, CH<sub>3</sub>, Cl及びBrのうちから  
選ばれるものであり、かつ同時にHとなることはない。 )

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、p-フェニレンピロメリットポリイミド骨格を有し、かつ高強度、高弾性率を有するポリイミドフィルム状物に関する。

## 【0002】

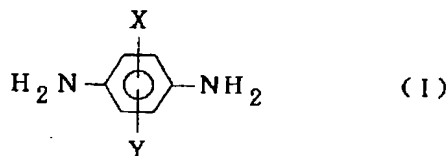
【従来の技術】 ポリイミドは耐熱性、機械的特性、電気的特性に優れた材料であり、特に近年その剛直な構造に着目し、より高い耐熱性と、高強度、高弾性率等の機械的特性を有する材料化への検討が試みられている。中でも、p-フェニレンジアミンと無水ピロメリット酸とからなるp-フェニレンピロメリットポリイミド(以下、PPPIと略称する)は、その骨格の剛直性、直線性において抜きん出た構造を有しており、繊維学会誌43巻、78頁(1987年)の報告において505GPaの理論弾性率が算出されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし現実にはこのポリイミドから得られる繊維ないしフィルムは極めてもろく、実用に耐えられる材料を提供する迄に至っていない。

## 【0004】

※



( X及びYは、各々H, CH<sub>3</sub>, Cl及びBrのうちから  
選ばれるものであり、かつ同時にHとなることはない。 )

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリイミド酸の原料は、芳香族ジアミン成分としてp-フェニレンジアミン(a)と上記一般式(I)で表わされる芳香族ジアミン(b)が用いられ、芳香族テトラ

\* (a) / (b) = 0 / 100 ~ 80 / 20 (重量比) 及び (c) / (d) = 50 / 50 ~ 100 / 0 (重量比) の組成にて反応させて得られるポリイミド酸溶液を、流延、製膜した後、熱処理してなるポリイミドフィルム状物。

## 【化1】

※【課題を解決するための手段】 本発明者は、このようなp-フェニレンジアミン/無水ピロメリット酸骨格に基づく極端な脆性を改良し、基本的に同骨格を維持しつつ、高強度・高弾性率を有するフィルム状物提供するべく鋭意検討した結果、特定の芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸とを特定組成にて反応して得られるポリイミド酸溶液を流延・成膜し、最終的にポリイミド化することにより、この目的を達成することを見出し、本発明を得るに到ったものである。

【0005】 即ち、本発明の要旨は、芳香族ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン(a)及び下記一般式(I)で表わされる芳香族ジアミン(b)と、芳香族テトラカルボン酸成分として無水ピロメリット酸(c)及び3,4,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸無水物(d)とを、(a) / (b) = 0 / 100 ~ 80 / 20 (重量比) 及び (c) / (d) = 50 / 50 ~ 100 / 0 (重量比) の組成にて反応させて得られるポリイミド酸溶液を、流延、製膜した後、熱処理してなるポリイミドフィルム状物。

## 【0006】

## 【化2】

ルボン酸として無水ピロメリット酸(c)と3,4,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸無水物(d)が用いられる。

【0008】 また、これらの組成比は、(a) / (b)

$=0/100 \sim 80/20$ 、(c)/(d)  $=50/50 \sim 100/0$ である。すなわち、芳香族ジアミン全量中のp-フェニレンジアミンの組成は0~80重量%であり、芳香族テトラカルボン酸全量中の無水ピロメリット酸の組成は50~100重量%の範囲にある。これらの範囲の外では極めて脆く、また弾性率の低い材料しか得られない。

【0009】芳香族ジアミン中の上記一般式(I)で示されるもの(核置換p-フェニレンジアミン)としては、p-フェニレンジアミンにおける核芳香環がアルキル基又はハロゲン基で置換されたモノ置換体、或いはジ置換体が挙げられる。好ましくは、2-置換体または2,5-ジ置換体である。具体的には、2-メチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、2-ブロム-p-フェニレンジアミン等を挙げることが出来る。

【0010】これらの原料は、芳香族ジアミンの総量と芳香族テトラカルボン酸の総量とが等モル近傍になる様に配合され、極性溶媒の存在下で公知の重合処理法を用いてポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液の形に転化される。極性溶媒としては、いわゆるアミド系溶媒が適切であり、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略称する。)等を具体的に挙げられる。

【0011】本発明に供されるポリアミド酸の分子量は、NMP中30℃、0.2g/dl濃度で測定される希薄溶液粘度(以下 $\eta_{inh}$ と略称する)にして1~7が好ましい。 $\eta_{inh}$ が1未満の場合は機械的物性が十分でなく、7を超えると溶液の極端な高粘度化により、取り扱い上の支障を生じる。この様にして得られるポリアミド酸溶液は、公知の方法により平板上に流延され、次いで製膜後、熱処理してイミド化され、最終的にフィルム状ポリイミドとして取り出される。

【0012】イミド化の処法としては、加熱のみによる方法か、あるいは、化学環化剤を併用しながら加熱する方法(以下化学閉環法と略称する。)のいずれかの処法がとられる。化学環化剤としては通常、酸無水物/第3級アミンの組み合わせが用いられるが、特に無水酢酸/ピリジンの系が好適である。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これら実施例により何ら限定されるものではない。

<比較例-1>p-フェニレンジアミン(以降PPDAと略称する) 1.5990g及び無水ピロメリット酸(以降PMDAと略称する) 3.2262gを、4つ口フラスコに45mlのNMPと伴に仕込み、N<sub>2</sub>シール下で1時間攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶

液の $\eta_{inh}$ は3.65であった。この粘稠溶液を更にNMPで希釈し6重量%溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し3モル倍量の無水酢酸及び0.02モル倍量のピリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し3hr、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオープン中80℃で1hr加熱した後、ガラス板よりはがし、10cm径の円形の金枠に固定し、更に150℃で15分、200℃で15分、350℃で10分、450℃で10分、そして470℃で5分加熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムは極めて厚く、機械的物性を測定するのは不可能であった。

【0014】<実施例-1>2-メチル-p-フェニレンジアミン(以下2-CH<sub>3</sub>-PPDAと略称する)、1.4410g及びPMDA 2.5878gを4つ口フラスコに40mlのNMPと伴に仕込み、N<sub>2</sub>シール下で1hr30分攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液の $\eta_{inh}$ は5.13であった。この粘稠溶液を更にNMPで希釈し5重量%溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し3モル倍量の無水酢酸、及び0.1モル倍量のピリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し2hr、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオープン中80℃で1hr加熱した後、ガラス板よりはがし、10cm径の円形の金枠に固定し、更に150℃で15分、200℃で15分、350℃で10分、そして450℃で10分加熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムは比較例-1に示されるフィルムと異なり韌性を有していた。

【0015】このフィルムから短冊状に切り出した試料の機械的物性は以下の通りであった。(測定機器;インテスコ社IM-20。試料;巾5mm、チャック間距離50mm、チャック間スピード10mm/min)

【0016】

【表1】

表 1

試料厚み	19.8 $\mu$
引張弾性率	20.1GPa
引張強度	0.39GPa

【0017】<実施例-2>2-クロル-p-フェニレンジアミン(以下2-Cl-PPDAと略称する)、1.9833g及びPMDA 3.0409gを4つ口フラスコに50mlのNMPと伴に仕込み、N<sub>2</sub>シール下で15hr攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液の $\eta_{inh}$ は1.49であった。この粘稠溶液を更にNMPで希釈し8重量%溶液とした後、この溶液に

5

含有アミド酸量に対し3モル倍量の無水酢酸、及び0.06モル倍量のピリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し、2.5hr室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオープン中80℃で1hr加熱した後、ガラス板よりはがし、10cm径の円形の金枠に固定し、更に150℃で15分、200℃で15分、350℃で10分、450℃で10分、そして470℃で5分加熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムは比較例-1に示されるフィルムと異なり靱性を有していた。

【0018】このフィルムから試料を短冊状に切り出し、実施例-1と同様に機械的物性測定に供した。結果は以下の通りであった。

【0019】

【表2】

表 2

試料厚み	18.6 $\mu$
引張弾性率	20.1GPa
引張強度	0.34GPa

【0020】＜実施例-3＞PPDA 1.8157g、2-CH<sub>3</sub>-PPDA 0.7779g及びPMDA 5.0800gを4つ口フラスコに65mlのNMPと伴に仕込みN<sub>2</sub>シール下1.5hr攪拌し粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液の $\eta_{inh}$ は5.15であった。この粘稠溶液を更にNMPで希釈し5重量%溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し3モル倍量の無水酢酸及び0.02モル倍量のピリジンを加え攪拌脱泡し、3hr、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオープン中80℃で1hr加熱した後、ガラス板よりはがし、10cm径の円形の金枠に固定し、更に150℃で15分、200℃で15分、350℃で10分、450℃で10分そして470℃で5分加熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムの機械的物性は以下の通りであった。

【0021】

【表3】

表 3

試料厚み	18.9 $\mu$
引張弾性率	15.1GPa
引張強度	0.21GPa

【0022】＜実施例-4＞PPDA 1.1471g及び3, 4, 3', 4'ジフェニルテトラカルボン酸無

6

水物（以下、BPDAと略称する。）3.0970gを4つ口フラスコに40mlのNMPと伴に仕込み、N<sub>2</sub>シール下で1hr攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液の $\eta_{inh}$ は1.13であった。この溶液を更にPPDA 2.3422g、2-CH<sub>3</sub>-PPDA 1.0064g及びPMDA 6.5911gを90mlのNMPと伴に仕込み2hr攪拌した。この時点での $\eta_{inh}$ は3.38であった。この粘稠溶液をNMPで希釈し、7重量%溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し、3モル倍量の無水酢酸及び0.03モル倍量のピリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し3hr、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオープン中80℃で1hr加熱した後、ガラス板よりはがし、10cm径の円形の金枠に固定し、更に150℃で15分、200℃で15分、350℃で10分、そして450℃で10分加熱処理しポリイミドフィルムを得た。このフィルムの機械的物性は以下の通りであった。

【0023】

20 【表4】

表 4

フィルム厚み	26.6 $\mu$
引張弾性率	14.1GPa
引張強度	0.34GPa

【0024】＜実施例-5＞PPDA 0.8536g及びBPDA 2.3042gを4つ口フラスコに30mlのNMPと伴に仕込み、N<sub>2</sub>シール下で2hr攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液の $\eta_{inh}$ は1.55であった。この溶液を更にPPDA 2.9973g、2-CH<sub>3</sub>-PPDA 1.2862g及びPMDA 8.4309gを120mlのNMPと伴に仕込み1.5hr攪拌した。この時点での $\eta_{inh}$ は4.66であった。この粘稠溶液をNMPで希釈し、7重量%溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し、3モル倍量の無水酢酸及び0.03モル倍量のピリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し、4hr、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオープン中80℃で1hr加熱した後、ガラス板よりはがし、10cm径の円形の金枠に固定し更に150℃で15分、200℃で15分、350℃で10分、そして450℃で10分加熱処理し、ポリイミドフィルムを得た。このフィルムの機械的物性は以下の通りであった。

【0025】

【表5】

(5)

7

表 5

フィルム厚み	27.2 $\mu$
引張弾性率	14.6 GPa
引張強度	0.26 GPa

【0026】＜比較例-2＞PPDA 1.2350g 及びBPDA 3.3355gを4つ口フラスコに40 mlのNMPと伴に仕込み、N<sub>2</sub> シール下で1hr 攪拌し、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。この溶液の $\eta_{inh}$  は1.23であった。この溶液に更にPPDA 3.5318g及びPMDA 7.2011gを100mlのNMPと伴に仕込み2hr 攪拌した。この時点での $\eta_{inh}$  は4.19であった。この粘稠溶液をNMPで希釈し7重量%溶液とした後、この溶液に含有アミド酸量に対し3モル倍量の無水酢酸及び0.02モル倍量のピリジンを加え攪拌脱泡した。得られた溶液をガラス板上に一定厚みに流延し3hr、室温、減圧下で放置した。この流延物をエアーオープン中80℃で1hr加熱した後、ガラス板よりはがし、10cm径の円形の金枠に固

10

20

平6-172529

8

定し、更に150℃で15分、200℃で15分、350℃で10分、そして450℃で10分加熱処理しポリイミドフィルムを得た。このフィルムの機械的物性は以下の通りであり、引張弾性率は低下の傾向を示した。

【0027】

【表6】

表 6

フィルム厚み	28.1 $\mu$
引張弾性率	10.2 GPa
引張強度	0.26 GPa

【0028】

【発明の効果】本発明法により実質的にp-フェニレンジアミンと無水ピロメリット酸とからなるポリイミド骨格を維持しつつ、高強度及び高弾性率でしかも高い靱性を有するフィルム状物を提供することが出来る。